## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-226762

(43)Date of publication of application: 21.08.2001

(51)Int.Cl.

C23C 14/08 H01J 9/02 H01J 11/02

(21)Application number: 2000-032027

(71)Applicant:

ISHIKAWAJIMA HARIMA HEAVY IND CO LTD

(22)Date of filing:

09.02.2000

(72)Inventor:

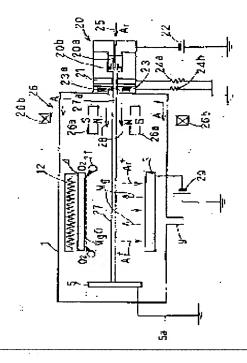
KAWAGUCHI NORIHITO

MASAKI MIYUKI

# (54) METHOD OF MANUFACTURING FOR MAGNESIUM OXIDE FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To deposit a high-quality magnesium oxide film on a PDP(plasma- display panel) substrate using a plasma electron current. SOLUTION: A plasma electron current from a plasma gun is broadened into sheet-like state by a magnetic field and formed into sheet plasma. A magnesium target and a substrate on which a dielectric layer is previously deposited are disposed in parallel in a manner to be opposed to each other with the above sheet plasma in between. Then a sputtering voltage is applied to the target and inert gas ions in the plasma are allowed to collide with the target to generate magnesium vapor, and this magnesium vapor is allowed to react with an oxygen gas supplied from a manifold provided to the vicinity of the substrate, by which a magnesium oxide film is deposited on the substrate on which the dielectric layer is previously deposited. This method of manufacturing for the magnesium oxide layer has: a first step where the temperature of the substrate is set at ordinary temperature and a buffer layer is deposited on the dielectric layer at low deposition rate; and a second step where the substrate is heated and a protective film layer is deposited on the buffer layer at high deposition rate.



#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特并广(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出版公開番号 特開2001-226762 (P2001-226762A)

(43)公開日 平成13年8月21日(2001.0.21)

(51) Int.CL'	政別配号	FI	于十二个(李考)
C23C 14/08		C 2 8 C 14/08	J 4K029
HO1J 9/02		H011 9/02	F 6C027
11/02		11/02	B 5C040

		客空體求	未請求 請求項の数5 OL (全 8 頁)
(21)出職為号	特麗2000 — 32027( P2000 — 32027)	(71) 出願人	000000088 石川島豊治堂工業株式会社
(22) 出額日	平成12年2月9日(2000.2.9)		東京都千代田区大手町2丁目2番1号
		(72)発現者	河口 紀仁 東京都江東区整洲三丁目1番15号 石川島 播港豊工業株式会社東京エンジニアリング センター内
		(72) 発明者	正木みゆき 東京都江東区登別三丁目1番15号 石川島 横岸重工場株式会社東京エンジニアリング センター内
		(74)代理人	100091095 <b>弁理士</b> 島村 芝明
			最終質に続く

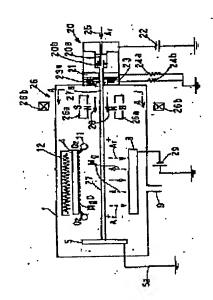
# (54) [発明の名称] 単化マグネシウム酸の製造方法

#### (57)【要約】

【課題】 プラズマ電子流によりPDP基板上に良質な 酸化マグネシウム膜を形成する。

【解決手段】 プラスマ銃からのプラスマ電子流を機場によりシート状に拡げて、シートプラスマとし、該シートプラスマを挟んでマグネシウム製のターゲットと誘電体層を成敗した基板とを平行に対向配置し、ターゲットにスパッタリング電圧を印加して、プラスマ中の不活性ガスイオンをターゲットに衝突させてマグネシウム蒸気を発生させ、該マグネシウム蒸気と基板付近に設けたマニホールド管から供給された酸素ガスとを反応させて誘

・電休層を成膜した基板上に酸化マグネシウム膜を形成する酸化マグネシウム膜の製造方法であって、基板温度を常温とし低い成膜速度で誘電休屑上にパッファ層を形成する第一工程と、基板を加熱し高い成膜速度でパッファ層上に保護膜層を形成する第2工程とを有するものである。



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ブラズマ録からのブラズマ電子流を磁場によりシート状に拡げてシートブラズマとし、該シートブラズマを挟んでマグネシウム製のターゲットと誘電を成限した基板とを平行に対向配置し、ターゲットに不知りなり、クーゲットに衝突させてマグネシウム無条では、一ルド管から供給された酸素ガスとを反応させて誘電体層を成敗した基板上に酸化マグネシウム膜を形成する酸化マグネシウム膜の製造方法であって、基板温度を常温とし低い成膜速度で誘電体層上にバッファ層を形成する第1工程と、基板を加熱し高い成膜速度でバッファ徹上に保護膜層を形成する第2工程とを有することを特徴とする酸化マグネシウム膜の製造方法・

[請求項2] 第1工程の成既速度は0.8~1.6 nm/sであり、第2工程の成既速度は3~7 nm/sである請求項1記載の酸化マグネシウム既の製造方法。

【請求項3】 バッファ層の厚さは10~100nmである請求項1または請求項2記載の酸化マグネシウム膜の製造方法。

【請求項4】 第2工程における基板の加熱温度は100~200℃である請求項1ないし請求項3記載の酸化マグネシウム膜の製造方法。

【請求項5】 バッファ層を形成する第1工程において ターゲットはマグネシウム板に代えてチタンまたはアル ミニウム板とした請求項1ないし請求項4記載の酸化マ グネシウム膜の製造方法。

#### [発明の詳細な説明]

#### [0001]

[発明の属する技術分野] 本発明は酸化マグネシウム膜の製造方法、特に、プラスマディスプレイの保護膜として有用な、均一性に優れた酸化マグネシウムの薄膜の製造方法に関するものである。

### [0002]

【従来の技術】近年、交流駆動型プラスマディスプレイパネル(以下「PDP」という)は薄型経量で、大画面化にも適していることからブラウン管(CRT)に代わる次世代ディスプレイとして注目されている。

【0003】 PDPの発光原理は、マトリックス状に形成された電極間で放電を生じさせ、密聞された希ガスをプラスマ化し、そのプラズマから発生した紫外線を強光体に照射して可視光を発生させることがあるが、誘電体や電極限がスパッタリングされやすいことから、希ガスが封入された部分の表面に、スパッタイールドの小さい透明な誘電体薄膜を保護膜として形成する必要があるとされている。

[0004] そのような保護膜には、二次電子放出係数が高いことが求められており、そのため一般に、酸化マグネシウム膜 (Meの膜) が使用されている。Meの膜

は従来、図6に示すように酸化マグネシウム結晶を電子 ビームにより加熱して蒸発させる真空蒸落装置を用いて 形成される。

【0005】この悪寒装置は真空槽111を有しており、真空槽111内にはるつぼ121が設けられている。るつぼ121上には無発源のMgの結晶101が配置され、このMgの結晶101に電子ビーム128を照射し、加熱して(Mg+O) 悪気119を発生させ、Mgの結晶101に対向して配置された基板112の表面に、その(Mg+O) 悪気119を付着させ、該基板112表面にMgの限を形成する。

【0005】Meの膜の製造方法としてマグネトロン型 反応性スパッタリング装置を用いることも考えられる。 図7はマグネトロン型の反応性スパッタ装置であり、チー ャンパ7 1中において、マグネット7 2に隣接してMe 製のターゲット73が配設され、該ターゲット73に対 向して、基板74が配設されている。そして雰囲気ガス としてアルゴンと酸素を供給するとともに、ターゲット 73と基板74との間に、高周波電源75 (RF) また 直流電源75 a を接続すると、マグネトロン放電によっ て、ターゲット73の表面から飛び出したターゲットの Me原子が、酸素分子と反応してMe O が基板 7.4 に被 **着し成膜が行われる。 7 5は対向電極であり、 7 5 e は** アース線である。 このようにチャンパフ 1内にアルゴン などの不活性ガスと、反応性ガスとしての酸素を供給し てチャンパ7 1内を1~1 D-2 P s 程度の英空に保ち、 ターゲット73と対向電極75との間が300~100 OV程度の電位差になるように高周波電源76またはタ - ゲット73が負になる直流電源768(一点鎖線で示 す)を接続すると、ターゲット73から飛び出した電子 がターゲットフ 3付近でマグネットフ2により発生する 100ガウス程度の磁場により閉じ込められ、高い密度 のプラスマを形成し、アルゴンイオンAr+がターゲッ トフ3表面を叩いてターゲットフ3から原子Meを飛び 出させる。ターゲット73からのMg原子は酸素分子〇 2 と反応して酸化物Mg Oとなり基板 4 に被害する。

# [0007]

[発明が解決しようとする課題] 以上述べた従来技術について、たとえば、図6を用いて説明した恋毒装置は、るつぼ121中のMeOが絶縁物であるためチャージアップして放電特性が不安定になったり電流量を増すと強いチャージアップによりスプラッシュが発生したりする問題がある。

【0008】また、図7のマグネトロン型のスパッタ装置では、スパッタ量を増して成膜速度を大きくするため、電源76,76mの電圧を高くすると基板74に衝突する0-などの粒子のエネルギが大きくなりすぎて、基板74表面またはすでに成限したMeの限の表面がダメージを受けて、Meの限の限質が劣化してしまうので電源76、76mの電圧をあまり大きくはできず、した

がって、成膜速度もあまり大きくすることはできない。 実験によれば2.3 nm/sの成膜速度が最高であった。

【0009】本願発明者等は従来技術のかかる問題点に 鑑み、関厚分布の均一性に優れ、かつ、成関速度を向上 させることができる酸化マグネシウム限の製造方法とし てプラスマ競から発生したプラスマ電子流による反応性 スパッタ法による酸化マグネシウム関の製造方法につい て舒乗研究を行った。

【0010】図1および図2は、この研究の酸化マグネ シウム膜の製造方法を実施するための反応性スパッタ装 置の図であり、図1は断面図、図2は図1のA- A矢視 図である。図1および図2において、20はブラズマ銃 である。 プラズマ銃 20は熱容量の小さい補助陰極20 aと、LaB6からなる主陰極20bとを有している。 補助陰極20gを集中的に初期放電で加熱して初期陰極 として動作させ、それにより間接的に主陰極20bを加 熱し、最終的にLe B6 の主陰極20 bによるアーク放 乗へと移行させる。補助陰極20°が寿命に影響する2 500℃以上の高温になる前に主陰極 20 bが1 500 ~1800℃に加熱され大電子流放出が可能になるので 補助陰極20mからの放電を中止する。 したがって、補 助陰極20g、主陰極20bの寿命が長い。補助陰極2 Oeはタングステンコイルでもよいが、タンタルTeか らなるパイプ状のものが好ましい。 22は陰極に負の電 位を印加する直流電源であり、+側はアースしてある。 21は第1中間電極、23はコイル23 e を内瞒した第 2中間電極である。24g、24gはこれら中間電極2 1、23の電位を調節する抵抗である。25はプラスマ 銃 20に供給されるアルゴンなどの不活性ガスである。 プラズマ銃 20 から円筒状のプラズマ電子流27 e が流

【0011】26はプラズマ電子流27ををシート状に変形してシートプラズマ27にする磁場を発生する磁場発生装置26はプラズマ電子流27をを挟んで、かつ、同極面を対向させて(N極とN極またはS極とS極)平行に配置した1対の永久磁石板26をと、それを囲焼して配置した大径の空芯コイル2.6 とからなり、磁力線28を発生させるものである。かかる磁場により円筒状のプラズマ電子流27をシートプラズマ27に変形する。シートプラズマ27は厚さが10mm程度で、個は1m以上まで拡げることができる。

【0012】3はMを製のターゲットである。29はターゲット3がシートプラスマ27に対して負になるようにターゲット3にスパッタリング電圧を印加するスパッタリング直流電源である。スパッタリング電圧は100~1000Vである。スパッタリング電圧によりシートプラスマ27中のアルゴンイオンAr+がターゲット3に衝突し、ターゲット3のMを原子が叩き出され、叩き

出されたM e 原子は酸素供給マニホールド 1 1.から供給された酸素分子と反応して酸化物となり基板 4 上に酸化物に被関を形成する。

【0013】1は0.01~0.1Pe程度の真空に保たれた真空チャンパであり、9は排気管で図示しない真空ボンブに接続されている。5は対向電極、5eはアース線である、12は基板4加熱用のヒータである。

【0014】図3および図4は磁場発生装置26の他の形態を示す図であり、図3は斜視図、図4は図3のB-B失視図である。これらの図に示すように、この磁場発生装置31は標子状に組んだ1対の電線30を平行に配置し、その間をブラズマ電子流27が通るようにしたものである。30eはプラス側の結線であり、30bはマイナス側の結線で、1対の梯子状の電線30内を互いに反対方向に電流が流れるように接続してある。このような磁場発生装置31により、円筒状のプラズマ電子流27eは変形してシートプラズマ27になる。

[0015] PDPは、図5に示ような構造でありパネル上面は、ガラス製のフロント基板上に透明電極を貼付し、その上に厚さ20μ程度の透明誘電体層を設け、さらに、厚さ0.5μ程度のMgの限の保護層を設けている。 透明誘電体層はPbOを主成分とし、それにSiO2 やB2 O3 などがまざったものである。

【0016】本願発明者等は、図1に示す反応性スパッタ装置を用い、ガラス基板を180で程度に加熱して、3nm/s以上の成膜速度で、透明誘電体層上に、Meの膜の成膜のテストを行ったところ、透明誘電体層のPbのから鉛が折出し、透明誘電体層とMeの膜の境界がこげ茶色に書色し、特に波長が450nm以下の短波長領域の光の透過率の減少が著しかった。なお、基板を加熱するのは、加熱しないとMeの関の組織が微密にならなかったり、酸素と結合しない金属マグネシウムが組織で中に残ったりするからである。

【0017】本発明は図1に示すプラスマ電子銃を有する反応性スパッタ装置を用いてPDP用に酸化マグネシウム膜を高い成膜速度で成膜するのに際し、鉛の析出による法明誘電体層とMEO膜の境界での著色を無くすことができる酸化マグネシウム膜の製造方法を提供することを目的とする。

### [.00.18]

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の酸化マグネシウム膜の製造方法は、プラスマ鉄からの電子流を磁場によりシート状に拡げてシートプラスマとし、該シートプラスマを挟んでマグネシウム製のターゲットと誘電体層を成関した基板とを平行に対向に配置し、ターゲットにスパッタリング電圧を印加してプラスマ中の不活性ガスイオンをターゲットに衝突させてマグネシウム蒸気を発生させ、該マグネシウム蒸気と基板付近に設けたマニホールド管から供給された酸素ガスとを反応させて誘電体層を成膜した基板上に酸化マ

グネシウム限を形成する酸化マグネシウム限の製造方法であって、基板温度を常温とし低い成限速度で誘電体層上にパッファ層を形成する第1工程と、基板を加熱し高い成限速度でパッファ層上に保護限層を形成する第2工程とを有している。

【0019】第1工程の成膜速度は0.8~1.5nm/sであり、第2工程の成膜速度は3~7nm/sであるのが好ましい。

【0020】バッファ暦の厚さは10~100nmであるのが好ましい。

【0021】第2工程における基板の加熱温度は100~200℃であるのが好ましい。

【0022】パッファ層を形成する第1工程において、ターゲットはマグネシウム版に代えてチタンまたはアルミニウム版として、パッファ層の成分をTiO2またはAI2 O3 としてもよい。

【ロロ23】次に本発明の作用を説明する。

【〇〇24】シートプラスマに対しターゲットは角 電位になっており、シートプラスマにより発生したアルゴンなどの不活性ガスイオンは正イオンなので、ターゲットに引き寄せられて衝突し、マグネシウム原子を叩き出す。マグネシウム原子はスパッタリングにより活性化しており、酸素もチャンパ内で活性化しているのでマグネシウム原子と酸素が結合して酸化マグネシウム(Me O)となり基板の透明誘電体層上にMe O 関として付まする。

[0025] この際、第1工程のバッファ層の成敗過程では基板の温度を常温とし、成敗速度も低く押さえているので、スパッタリングにより、誘電体層の酸化鉛から鉛が折出して誘電体層とパッファ層との境界面が差色し、450nm以下の短波長領域で光の透過率の減少が起こることはない。

【0026】第2工程のMgO保護限層の形成工程では 基板を加熱し、高い成膜速度で成膜するようにしている が、誘電体層と保護層との間にパッファ層が介在してい るので、誘電体層内の酸化鉛が影響を受けて鉛が折出し て名色するようなことは起こらない。

【0027】バッファ層および保護映層の成映において、ターゲットの幅とシートプラズマの幅を等しくしておけばアルゴン等の不活性ガスイオンはターゲット全面に一様に降りそそき、ターゲット全面から一様にマグネシウム窓気が発生する。基板の大きさをターゲットの大きさと同じが、少し小さくしておけば、形成されるMeO映の映厚は一様であり、その変動は5%以下に押さえることができる。

[0028] また、るつぼを使った電子ビームによるMgの関節方法のように、マグネシウム無気を拡げるためのスペースの必要がなく、ターケットと基板との距離は50~100mm程度でよい。したがって、真空チャンパをコンパクトにすることができる。

【0029】さらに、マグネシウム窓気の重を増すには、ターゲットを叩く不活性ガスイオンの重を増せばよいので、プラズマ銃に流す電流を増せばよいし、スパッタリングのため不活性ガスイオンがターゲットを叩く強さを制御するにはターゲットに印加するスパッタリング電圧を大きくすればよい。これらはそれぞれ別個に制御することができるので、マグネトロン型のスパッタ装置のようにマグネトロン電圧のみが制御できるのとは異なり、成膜速度と膜の品質の両方を追求することが可能である。

#### [0030]

[発明の実施の形態]以下本発明の1実施形態について図面を参照しつつ説明する。

[0031] ブラズマ電子銃を用いた酸化マグネシウム 映の製造方法については、すでに図1ないし図4を用いて説明済みなので重複した説明は省略し、未た説明していない第1工程と第2工程について説明する。図8はガラス基板上に形成された各層の断面図である。図において40はガラス製のフロント基板、41はPbOを主成分とする透明誘電体層、42はMgOのパッファ層、43はMgOの保護限層である。透明誘電体層41の厚さは20μ程度、バッファ層42の厚さは10~100nm、保護限層43の厚さは400~500nm程度である。

【0032】第1工程として透明誘電体層41上にMe Oバッファ層42を形成するには、フロント基板40の 温度は常温のままとし、成限速度はロ.8~1.5 nm /sとして成限を行う。第2工程としてバッファ関42 上にMeOの保護関層43を形成するには、フロント基 板40の温度を100~200℃に加熱し、成限速度は 3~7 nm/sとして成膜を行う。

[0034] 第2工程のMeOの保護限層43の形成工程では基板40を加熱し、高い成限速度で成膜するようにしているが、誘電体層41と保護限層43との間にバッファ層42が介在しているので、誘電体層41内の酸化鉛が影響を受けて鉛が折出して着色するようなことは起こらない。

[0035] このように本発明では、関原分布の均一性に優れ、成関速度が大きく、かつ、透明誘電体層からの鉛の折出による着色が起こらない酸化マグネシウム関の製造方法を達成することができた。

[0036] 本発明は以上述べた実施形態に限られてるものではなく、発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更を行うことができる。たとえば、第1工程のパッファ

層は酸化マグネシウム層ではなく、酸化チタン(TiO 2) やアルミナ (A I2 O3) でもよく、その場合には ターゲットはマグネシウム板に代えてチタン板やアルミ ニウム板とする・

#### [0037]

【実施例】図9 (A) は本発明の比較対象としてバッファ層42を形成せず、透明誘電体層41上に直接保護限層43を形成した場合の遊長と透過率の関係を示すグラフである。なお、点線は比較対象としてスライドガラスの透過率を示している。

【0038】図9(B)は本発明の方法により製造したパッファ層を有する酸化マグネシウム膜の性能を示すものである。なお、パッファ層の厚さは50nmである。また、図9(A)、(B)に示されたビーム電流、ターゲット電圧、ターゲットと基板間の距離、基板温度などの数値は保護膜層43の成膜条件を示している。

【0039】この図からわかるように透過率は本発明では全般的に向上しているが、特に450nm以下の短波 長額域での改善が著しい。

## [0040]

[発明の効果]以上述べたように、本発明の酸化マグネシウム関の製造方法はプラズマ電子銃からのプラズマ電子流を磁場によりシートプラズマにし、それによりマグネシウム版をスパッタリングしてマグネシウム蒸気を発生させ、マグネシウム窓気を酸素と反応させて基板上に酸化マグネシウムの保護限層を形成させるようにしたので、保護限層の限厚の均一性に優れており、基板の大きさが6ロインチ(約1.5m)のものに対しま2.5%程度の限厚分布が可能である。さらに保護限層と透明誘

・電休層との間にバッファ層を介在させるようにしたので、成膜速度を大きくしても誘電休層からの鉛の折出によるも色がなく、光の高い透過率の達成が可能であるなどの優れた効果を有する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化マグネシウム限の製造方法を実施するための反応性スパッタリング装置の断面図である。

[図2] 図1のA―A矢視図である。

【図3】磁場発生装置の斜視図である。

[図4] 図3のB- B矢視図である。

【図5】PDPの作動原理を示す断面図である。

[図6] 従来の酸化マグネシウム膜の製造のための電子 ビームによる真空熱差装置の断面図である。

【図7】従来のマグネトロン型反応性スパッタ装置の断・面図である。

[図8] 基板上に形成した各層の断面図である。

[図9] 著色改善前後の波表と透過率の関係を示すグラフである。

[符号の説明]

3 ターゲット

#### 4 基板

11 マニホールド管

20 ブラズマ銃

27 シートプラズマ

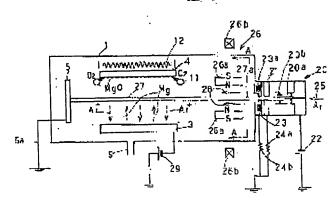
40 ガラス基板

4 1 速明誘電体層

42 バッファ熔

43 保護関層

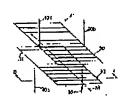
[図]1]

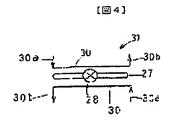


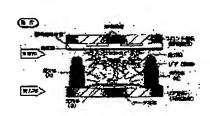


[図2]

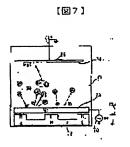
[図3]

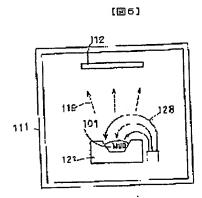


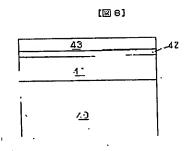




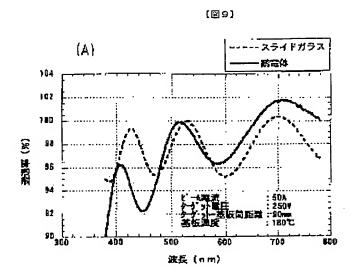
[図5]

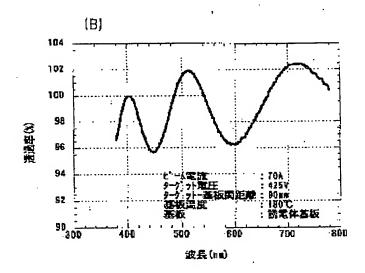






BEST AVAILABLE COPY





BEST AVAILABLE COPY

# フロントページの抗き

Fターム(参考) 4KO29 BA43 BB02 BC07 BD00 CA04 DB03 DB08 EA01 EA02 EA08 5C027 AA07

5C040 GE02 GE07 GE08 GE09 JA07 KAO1 KB19 LA17 MA10 MA23

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
Потиер.

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.